

Japanese Laid-Open Patent (A) HEI 1-235124

September 20, 1989

Title of Invention: Field Emission Electrodes

Inventor: Yukihiro Kondo

Application Date: March 15, 1988

Assignee: Matsushita Denko

Specification**1. Title**

Field Emission Electrodes

2. Claims

(1) Field emission electrodes \dagger 1 comprising:
a sharply pointed emitter tip, and
a gate layer
that has a hole that exposes the tip of said emitter tip therethrough, and
that is insulated from said emitter tip,
said emitter tip and said gate layer constituting electrodes in vacuum,
said emitter tip emitting electron beams through said hole when a negative, high
enough voltage with respect to said gate layer is applied to said emitter tip so that
the Schottky effect takes place,

characterized by

a surface layer formed on top of the surface of said tip of said emitter tip facing
said hole using a material that has a lower work function than the work function
of the material forming the main body of said emission tip.

3. Detailed Description of The Invention

[Field of the Invention]

The present invention relates to field emission electrodes that emits electron beams by field emission.

[Description of Prior Art]

There are electronic apparatus, analysis devices, light sources, displays and so on that need electron beam sources. These utilize electron emission from surface of solid to vacuum or electron injection from solid to solid.

The electron beam sources are broadly classified into two groups: one group uses thermal electron emission, and the other field emission. When a metal having a high melting point such as tungsten is heated up to a sufficiently high temperature, free electrons in it are thermally excited and emitted from the surface of the metal. This phenomenon is referred to as the thermal electron emission. The cathode utilized in this phenomenon is called the hot cathode. Hot cathodes are widely used because electrons can be extracted relatively easily. They have, however, some drawbacks, which are described below.

A hot cathode made of tungsten gives rise to an emission current density that increases exponentially as shown in Fig. 3 as temperature increases. For obtaining a desired emission current density, the hot cathode is heated up with a heater or by joule heat of its own to an appropriate temperature. Accordingly, the resistance must be adjusted to obtain the appropriate temperature. Energy loss is large because it utilizes joule heat. Furthermore, the material of the hot cathode evaporates and degrades because it is raised to high temperatures. A preferred electron beam source for analysis and light source has an energy distribution concentrated at a certain energy: that is, all emitted electrons must have almost the same energy. In these applications high efficiency and high current density are required. On the contrary, however, thermal electron emission exhibits an energy distribution of approximately 2 eV in half-width, and produces only 2.0 A/cm². Furthermore, the efficiency is low as mentioned above.

Field emission occurs when a strong electric field (ordinarily larger than 10^8 V/m^{1/2}) is applied to a metal surface. This phenomenon occurs due to the

Schottky effect in which electrons in the metal are emitted into vacuum by quantum mechanical tunnel effect through the potential barrier which is narrowed by the electric field. Since the electron emission takes place at room temperature, there is very little thermal loss. Also, since the energy of the emitted electron depends on the applied electric field, the energy distribution is concentrated at a narrow energy region. Thus the field emission overcomes the drawbacks of the thermal electron emission.

[Drawbacks of Prior Art To Be Addressed]

Although field emission has advantages over thermal electron emission as mentioned above, it needs a high voltage, which causes a high cost. Thus, field emission has been applied to a limited number of expensive apparatus.

The present invention, therefore, is directed to field emission electrodes that operate at a lower electric field than conventional ones do.

[Methods To Solve the Drawbacks]

To solve the above-mentioned drawbacks, according to the present invention, a surface layer is formed on top of the emitter tip that faces the gate hole using a material which has a lower work function than the main body material of the emitter tip.

[Function]

The above-mentioned structure reduces the work function of the emitter tip surface, causing the work the electric field must do for electron emission to decrease. Accordingly, the electric field needed for field emission is reduced.

More particularly, the emission current density for field emission is given by Fowler-Nordheim's formula shown below:

$$J = (A F^2 / t^2(y)) \exp(-B v(y)^{3/2} / F),$$

where A and B are constants; $t(y)$ and $v(y)$ Nordheim's functions; F the electric field.

$$F = \beta V, \quad \beta = f(r, R, \theta) [\text{cm}^{-1}], \text{ and}$$

$$\gamma = 3.79 \times 10^{-4} F^{1/2} / \phi,$$

where ϕ is the work function; r the diameter of the tip of the emitter tip cone; R the separation between the gate and emitter tip; and θ the angle of the tip of the emitter tip cone. Work functions depend on material. Those for tungsten W, molybdenum Mo, and tantalum Ta, for example, are:

W: 4.5 eV

Mo: 4.27 eV

Ta: 4.12 eV

The above equation suggests that if these materials are used for an emitter tip, the electric field of 10^7 V/cm between the emitter tip and the gate would induce electron emission from the tip of the emitter tip. Therefore, when the separation between the emitter tip and gate is 1 μm , the electric potential of 10^3 V between them would allow for electron emission. Reducing the tip angle by sharpening the tip of the emitter tip increases the electron concentration on the tip. Thus, when the curvature of the tip is 500 \AA , the required electric field reduces by an order of magnitude, that is, the needed electric potential between the emitter tip and gate would be in the order of 10^2 V.

The above-mentioned discussion indicates that the electric field needed for electron emission from the emitter tip depends on the work function of the surface material of the emitter tip. According to the present invention, therefore, a surface layer is formed on top of the emitter tip surface using a material having a low work function to enhance the electron emission.

[Embodiment]

The structure of the field emission electrodes of the present invention is shown in Fig. 1. It comprises a substrate 12 of sufficiently doped, conductive

silicon, an insulating layer 13 of silicon dioxide, a conductive gate layer 14 of molybdenum on top of insulating layer 13. Through insulating layer 13 and gate layer 14 there is a hole 15 that leads to the surface of substrate 12. Inside the hole an emitter tip 16 is formed mainly with molybdenum. The emitter tip is covered with a surface layer 17 which is made of a material having a lower work function than the main body of emitter tip 16. The materials to be used for surface layer 17 are, for example, carbides such as TiC, NbC, and TaC, borides such as LaB₆, and oxides such as BaO and SrO. Substrate 12 is approximately 1 mm thick and insulating layer 13 is approximately 1 μm thick. The diameter of the hole is approximately 1 μm .

Fig. 2 (a) illustrates how to fabricate the field emission electrodes. First, insulating layer 13 is formed by oxidizing the surface of silicon wafer substrate 12. Then, molybdenum gate layer 14 of approximately 0.5 μm in thickness is deposited on top of insulating layer 13 by vacuum deposition. Next, insulating layer 13 and gate layer 14 are etched to make hole 15. After a parting layer 18 is formed as shown in Fig. 2 (b) by vacuum deposition, molybdenum is deposited on top of substrate 12 using electron beam deposition to form emitter tip 16. The process is shown in Fig. 2 (c). The emitter tip thus formed has cone shape with a sharp point. Just before hole 15 is closed, a material different from the main body of emitter tip 16 is deposited to form a surface layer on top of the emitter tip. ¹⁴ Finally, removal of parting layer 18 as shown in Fig. 2 (d) completes the fabrication of the field emission electrodes. The basic part of this field emission electrodes fabrication process is described in C.A. Spindt et al, "Physical properties of thin film field emission cathodes with molybdenum cones", *J. Appl. Phys.* vol. 47, No 12, December 1976, pp. 5248-5263. In the present embodiment emitter tip 16 has cone shape. The shape, however, can be whisker, aciculum, or others that have sharp points.

An emitter tip having a low work function may be obtained by forming an entire emitter tip in the above structure using a material that has a low work function. Actually, materials that can be used for the emitter tip are very limited, because they must be compatible with substrate 12. The materials must match in lattice constant, thermal expansion coefficient, direction of internal stress during

deposition and so on. In the case of silicon substrate 12 the suitable materials for emitter tip 16 are limited to molybdenum, tungsten, niobium, and so on. In this embodiment, surface layer 17 is deposited on the surface of the main body of emitter tip 16 which must be made of the above materials. Therefore, the surface layer does not have to be compatible with the substrate and can be selected from a variety of materials to reduce the work function of emitter tip 16.

The structure of field emission electrodes thus fabricated allows emitter tip 16 to have a lower work function, which makes electron emission easier. In fact, the conventional work function is in order of 4 eV, while that of the present embodiment is about 2 eV. Thus, in order to obtain emission current of 10^8 A/cm² 13, the electric field required is 4.5×10^7 V/cm and 1.7×10^7 V/cm, respectively. This results in the reduction of 1.7/4.5 in applied voltage provided other conditions are same, and the applied voltage of 38 V may be used in stead of 100V as in the conventional case.

[Advantages of the Invention]

According to the present invention, a surface layer is formed on top of the emitter tip that faces the gate hole using a material which has a lower work function than the main body material of the emitter tip. This structure lowers the work function of the emitter tip and the work needed for electron emission, which leads to reduction of the electric field required for the field emission. Electron emission is achieved with a low voltage power supply. Hence the electron beam sources can be produced at lower cost and be readily applied to general apparatus that need electron beam sources.

4. Description of Drawings

Fig. 1 is a cross section showing the embodiment of the present invention.

Fig. 2 shows a series of processes for producing the above.

Fig. 3 shows the characteristic of thermal electron emission.

12: substrate

13: insulating layer

- 14: gate layer
- 15: hole
- 16: emitter tip
- 17: surface layer

Translator's note:

- †1: It is not clear if the claim is claiming "field emission electrodes" or "a field emission electrode.
- †2: In " 10^x V/m," "x" was illegible. "x" may be 8. "V/m" may be "V/cm." (A possible error of the text.)
- †3: In " 10^x A/cm²," "x" was illegible. "x" may be 6.
- †4: After this sentence the following sentence was added (Sep. 2, 1988):
"The deposition of the surface layer may be performed by either physical deposition or chemical deposition."

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-235124

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)9月20日

H 01 J 1/30

C-6722-5C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電界放射型電極

⑯ 特 願 昭63-81555

⑰ 出 願 昭63(1988)3月15日

⑱ 発 明 者 近 藤 行 広 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内

⑲ 出 願 人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地

⑳ 代 理 人 弁理士 石田 長七

明 細 書

1. 発明の名称

電界放射型電極

2. 特許請求の範囲

(1) 先端部が尖鋭なエミッタチップと、エミッタチップの先端部を露出させる放射孔を有するとともにエミッタチップに対して絶縁された形で配置されたゲート層とが真空中に配設された電極部を有し、エミッタチップをゲート層に対して負極としてショットキー効果が生じる程度の高電圧を印加することにより、エミッタチップから放射孔を通じて電子線を放射する電界放射型電極において、放射孔に臨むエミッタチップの表面にエミッタチップの主体を形成する材料よりも仕事関数の小さい物質よりなる表面層を形成して成ることを特徴とする電界放射型電極。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電界放射により電子線を放射するようにした電界放射型電極に関するものである。

〔従来の技術〕

一般に、電子機器、分析機器、光源、表示素子等において電子線源を必要とする機器が知られている。これらの機器では、固体表面から空間への電子放射、あるいは、固体から固体への注人的な電子放射を利用している。

ところで、このような電子線源としては大きく分けて2種類が知られている。すなわち、熱電子放出を利用するものと、電界放射を利用するものがある。熱電子放出は、タングステン等の高融点金属を高温に加熱して金属中の自由電子に熱エネルギーを与えることにより、金属表面から電子が放出される現象であって、この現象を利用した装置は熱陰極と呼ばれている。熱陰極は、比較的容易に電子が放出されることから一般に広く使用されているが、以下のような欠点がある。

すなわち、タングステンを用いた熱陰極では、第3図に示すように、温度の上昇に伴って放出電流密度が指数関数的に上昇するのであって、所要の放出電流密度を得るには、ヒータを用いるか、

特開平1-235124(2)

あるいは陰極自身のジュール熱を利用して必要な温度に加熱しなければならない。したがって、所望の温度に設定するための抵抗値の調節が必要となり、また、ジュール熱を利用しているからエネルギーロスも大きいという問題が生じる。さらに、高温に加熱するから陰極物質の蒸発や劣化等も問題になる。分析用や充電池の電子線源としては、エネルギー分布の集中度の高いもの、すなわち、各電子がほぼ等しいエネルギーを持つような電子線源が要求され、また、これらの分野では、効率および電流密度の高さが要求されている。しかしながら、熱電子放出では、エネルギー分布が2eV程度の幅を有し、また電流密度も高々20 A/cm²程度となっており、しかも上述したように効率も低いものである。

一方、電界放射は、金属の表面に強い電界(通常は10⁶ V/m以上)を印加して電位障壁を高くすることによって、量子力学的トンネル効果により、金属内の電子が障壁を乗り越えて金属外に放射されるというショットキー効果を利用するものである。

【作用】

上記構成によれば、エミッタチップの表面の仕事関数を小さくすることができるから、電子の放射に要する仕事関数が小さくなるのであり、その結果、電界放射に要する電界強度を低減させることができるのである。

さらに具体的に言えば、電界放射のエミッシェン電流Jは、下に示すFowler-Nordheimの式で表わされる。

$$J = \frac{AF^2}{4\pi(y)} \exp\left\{\frac{-B\phi(y)^{3/2}}{F}\right\}$$

ここに、A、Bは定数、 $\phi(y)$ 、 $v(y)$ はNordheimの関数、Fは電界強度であって、

$$F = \beta V \quad \beta = f(r, R, \theta) [\text{cm}^{-1}]$$

また、

$$y = 3.79 \times 10^{-4} F^{1/2} / \phi$$

であり、ここに、 ϕ は仕事関数、rは円盤状に形成されたエミッタチップの先端径、Rはゲート・エミッタチップ間の距離、 θ はエミッタチップの先端部の開口角度である。仕事関数 ϕ は、材料により決まっており、たとえば、タングステンW、

しかるに、室温で電子の放射が生じるものであるから、熱的なロスがほとんどなく、しかも放射される電子のエネルギーは印加される電界強度に依存しているからエネルギー分布の集中度が高いという利点を有している。すなわち、熱電子放出による欠点を解消できるのである。

【発明が解決しようとする課題】

電界放射では上述したような利点がある反面、高電圧が必要であり高価になるから、比較的安価な一部の機器でしか利用されていないのが現状である。

本発明は上述の課題点を解決することを目的とするものであり、電子の放射を従来よりも低電圧で行なえるようにした電界放射型電極を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために、放射孔に臨むエミッタチップの表面にエミッタチップの本体を形成する材料よりも仕事関数の小さい物質よりなる表面層を形成しているものである。

セラブデンMo、タングステンTaでは以下のようになっている。

$$W : 4.5 \text{ eV}$$

$$Mo : 4.27 \text{ eV}$$

$$Ta : 4.12 \text{ eV}$$

しかるに、上式に照らしてみれば、これらの物質でエミッタチップを形成した場合に、エミッタチップとゲートとの間に10⁶ V/cm程度の電界強度をかけると、エミッタチップの先端から電子が放出されるのであり、エミッタチップとゲートとの間の距離を1 μm程度にすれば、エミッタチップとゲートとの間に10³ V程度の電圧を印加すれば電子の放射が生じることになる。また、エミッタチップの先端部を鋭くして、エミッタチップの開口角度を小さくすれば、エミッタチップの先端部に電荷が集中するのであって、エミッタチップの先端部の曲率を500 μm程度にすれば、電子の放出に必要な電界強度は1桁下げることができる。すなわち、エミッタチップとゲートとの間に印加すべき電圧を10³ V程度にすることが可能とな

特開平1-235124(3)

るのである。

以上のことから、エミッタチップから電子を放出させるのに必要な電界強度は、エミッタチップの表面材料の仕事関数に依存していることがわかるのであり、本発明では、エミッタチップの表面に仕事関数の小さい材料で形成した表面層を形成することにより、電子の放射を容易にしているのである。

【実施例】

本発明の電界放射型電極は、第1図に示す構造を有している。すなわち、十分にドーパされたシリコンよりなる導電性の基板12に、二酸化シリコンよりなる絶縁層13を介してモリブデンよりなる導電性のゲート層14を積層した積層体を有し、絶縁層13およびゲート層14を適して形成されて基板12の表面を露出させる放射孔15内に主体がモリブデンよりなるエミッタチップ16を配設し、かつエミッタチップ16の表面に主体よりも仕事関数の小さい材料よりなる表面層17を形成したものである。表面層17を形成する材

料としては、たとえば、TiC、NbC、TaC等の炭化物、SiB₂等のほう化物、B₂O₃、SrO等の酸化物がある。基板12は1mm程度の厚み、絶縁層13は1μm程度の厚み、放射孔15は1μm程度の直径に設定されている。

この電界放射型電極を形成するには、第2図(a)に示すように、基板12を形成するシリコンウェハの表面に酸化皮膜を形成することにより絶縁層13を形成した後、絶縁層13の表面にモリブデンを電子ビーム蒸着することにより、0.5μm程度の厚みのゲート層14を形成し、さらに、エッチングにより放射孔15を形成する。次に、第2図(b)に示すように、分離層18を蒸着により形成してから、第2図(c)に示すように、電子ビーム蒸着により、モリブデンを基板12上に堆積させてエミッタチップ16を形成する。このプロセスでエミッタチップ16が円錐形に形成されるのであり、その先端は尖鋭に形成される。また、このプロセスの最後には放射孔15が閉塞されることになるが、その直前に主体とは異なる材料をエ

ミッタチップ16の表面に蒸着することによって、エミッタチップ16の表面に表面層を形成する。最後に、第2図(d)に示すように、分離層18を剥離すれば、電界放射型電極が形成されるのである。この電界放射型電極の形成方法の基本部分は、文献(C.A.Splatt, et al., "Physical properties of thin-film field-emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 12, December 1978, p. 5248-5263)に詳しく記載されている。エミッタチップ16は、上記実施例では円錐形に形成しているが、ひげ状、針状等、先端が尖鋭であれば他の形状も適用しうるものである。

ところで、上記構成において、エミッタチップ16の仕事関数を小さくするだけであれば、エミッタチップ16の全体を仕事関数の小さい材料で形成することが考えられるのであるが、実際には、基板12の材料との整合性により、基板12の上に堆積させることができる材料は限定される。すなわち、原子定数、熱膨張係数、膜形成時の内部

応力の方向等により材料が限定されるのであり、基板12としてシリコンを選択すると、エミッタチップ16は、モリブデン、タングステン、ニオブ等をなければ形成することができないことになる。したがって、表面層17を形成する材料を、これらの材料で形成された主体の表面に堆積させることで、基板12との整合性とは無関係にエミッタチップ16の仕事関数を低減させようとしているのである。

以上のようにして形成された電界放射型電極は、エミッタチップ16の表面の仕事関数が小さいから電子の放出が容易になるのであり、たとえば、仕事関数が、従来のエミッタチップ16では4.0V程度、本発明では2.0V程度となるから、エミッション電流が 10^{-8} A/cm²であるとする、電子の放射に必要な電界強度は、それぞれ 4.5×10^7 V/cm、 1.7×10^7 V/cmとなり、他の条件が同じであるとすれば、印加電圧は1.7/4.5に低減されるのであり、従来の100Vの印加電圧が必要であったところが、38Vにまで低減さ

特開平1-235124(4)

ることができるのである。

(発明の効果)

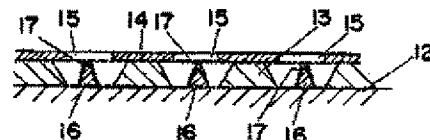
本発明は上述のように、放射孔に臨むエミッタチップの表面にエミッタチップの主体を形成する材料よりも仕事関数の小さい物質よりなる表面層を形成しているから、エミッタチップの表面の仕事関数を小さくすることができ、その結果、電子の放射に要する仕事が小さくなり、電界放射に要する電界強度を低減させることができるという利点を有するのである。すなわち、低電圧の電源を用いて電子線を放出することができるから、比較的安価に形成することができ、電子線源が必要な一般機器に応用しやすくなるのである。

4. 図面の簡単な説明

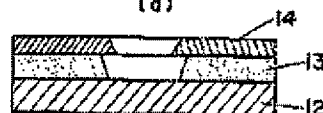
第1図は本発明の一実施例を示す断面図、第2図は同上の製造過程を示す工程図、第3図は熱電子放出の特性例を示す特性図である。

12…基板、13…絶縁層、14…ゲート層、15…放射孔、16…エミッタチップ、17…表面層。

第1図
12…基板
13…絶縁層
14…ゲート層
15…放射孔
16…エミッタチップ
17…表面層



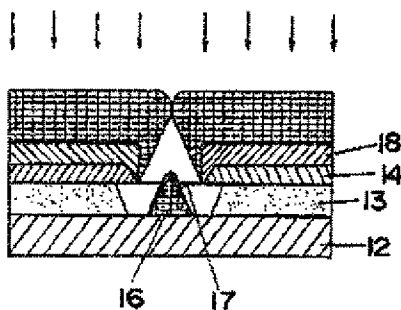
第2図
(d)



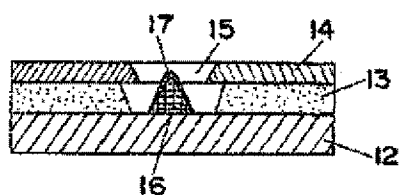
(b)



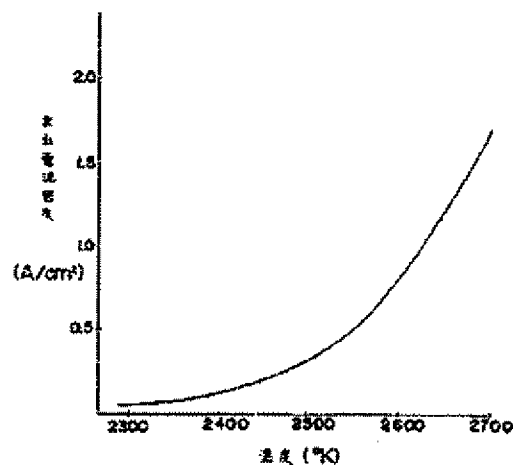
第2図
(c)



(d)



第3図



特開平1-235124(5)

手続補正書(自発)

昭和63年9月

特許庁長官・殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第61555号

2. 発明の名称

電界放射型電極

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真1048番地

名 称 (583)松下電工株式会社

代表者 三 好 俊 夫

代理人 弁理士 石 田 長 七

4. 代理人

郵便番号 530

住 所 大阪市北区梅田1丁目12番17号

(梅田ビル5階)

氏 名 (6176)弁理士 石 田 長 七

〒06(345)7777(代表)

5. 補正命令の日付

同 日

6. 補正により増加する請求項の数 なし

7. 補正の対象

明 細 書

8. 補正の内容

[1] 本説明書第9頁第2行の「形成する。」の次に、以下の文を挿入する。

「ここに、表面層の蒸着は、物理的蒸着法と化学的蒸着法とのいずれの方法も採用しうるものである。」

